

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/IB05/003695

International filing date: 07 December 2005 (07.12.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-354526

Filing date: 07 December 2004 (07.12.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 December 2005 (12.12.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PC LIB05 / 003695

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2004年12月 7日

出願番号  
Application Number:

特願2004-354526

REC'D 12 DEC 2005

WIPO PCT

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2004-354526

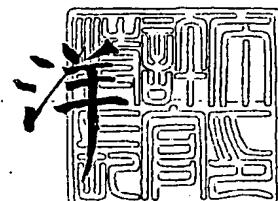
出願人  
Applicant(s):

日産自動車株式会社

2005年 9月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3075343

**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** NM04-01932  
**【提出日】** 平成16年12月 7日  
**【あて先】** 特許庁長官 小川 洋 殿  
**【国際特許分類】**  
 H01M 4/02  
 H01M 4/04  
 H01M 10/40  
 H01M 10/04

**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
**【氏名】** 保坂 賢司

**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
**【氏名】** 嶋村 修

**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
**【氏名】** 堀江 英明

**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
**【氏名】** 斎藤 崇実

**【特許出願人】**  
**【識別番号】** 000003997  
**【氏名又は名称】** 日産自動車株式会社

**【代理人】**  
**【識別番号】** 100072349  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 八田 幹雄  
**【電話番号】** 03-3230-4766

**【選任した代理人】**  
**【識別番号】** 100110995  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 奈良 泰男

**【選任した代理人】**  
**【識別番号】** 100111464  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 斎藤 悅子

**【選任した代理人】**  
**【識別番号】** 100114649  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 宇谷 勝幸

**【選任した代理人】**  
**【識別番号】** 100124615  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 藤井 敏史

**【手数料の表示】**  
**【予納台帳番号】** 001719  
**【納付金額】** 16,000円

**【提出物件の目録】**  
**【物件名】** 特許請求の範囲 1  
**【物件名】** 明細書 1

特願 2004-354526

ページ： 2/E

【物件名】  
【物件名】

図面 1  
要約書 1

出証特 2005-3075343

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

正極、集電体、および負極が、この順序で積層されてなるバイポーラ電極と、電解質層とからなるバイポーラ電池であって、

正極と負極との間に存在する集電体が導電性粒子からなることを特徴とするバイポーラ電池。

【請求項2】

前記導電性粒子は、カーボン粒子である、請求項1に記載のバイポーラ電池。

【請求項3】

前記集電体は、前記導電性粒子を結着させるバインダーをさらに含む、請求項1または2に記載のバイポーラ電池。

【請求項4】

前記バインダーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンブタジエンゴム、ポリアクリロニトリル、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、またはこれらの混合物である、請求項3に記載のバイポーラ電池。

【請求項5】

前記集電体の空孔率が15%以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載のバイポーラ電池。

【請求項6】

前記電解質層は、ゲルポリマー電解質層である、請求項1～5のいずれか1項に記載のバイポーラ電池。

【請求項7】

前記電解質層は、全固体電解質層である、請求項1～5のいずれか1項に記載のバイポーラ電池。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項に記載のバイポーラ電池が複数個接続された組電池。

【請求項9】

請求項1～7のいずれか1項に記載のバイポーラ電池または請求項8の組電池を、駆動用電源として搭載する車両。

【請求項10】

導電性粒子を含む集電体インクをインクジェット方式で噴出して集電体を形成する段階を含む、バイポーラ電池の製造方法。

【請求項11】

導電性粒子を含む集電体インクをインクジェット方式で噴出して集電体を形成する段階と、

正極活物質を含む正極インクをインクジェット方式で噴出して正極を形成する段階と、負極活物質を含む負極インクをインクジェット方式で噴出して負極を形成する段階と、を含む、バイポーラ電池の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】バイポーラ電池およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極、集電体、および負極がこの順序で積層されたバイポーラ電池に関する。本発明のバイポーラ電池は、例えば、電気自動車等のモータ駆動用電源として用いられる。

【背景技術】

【0002】

近年、環境保護のため二酸化炭素排出量の低減が切に望まれている。自動車業界では、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）の導入による二酸化炭素排出量の低減に期待が集まっており、これらの実用化の鍵を握るモータ駆動用二次電池の開発が鋭意行われている。二次電池としては、高エネルギー密度、高出力密度が達成できるリチウムイオン二次電池に注目が集まっている。ただし、自動車に適用するためには、大出力を確保するために、複数の二次電池を直列に接続して用いる必要がある。

【0003】

しかしながら、接続部を介して電池を接続した場合、接続部の電気抵抗によって出力が低下してしまう。また、接続部を有する電池は空間的にも不利益を有する。即ち、接続部の占有体積によって、電池の出力密度やエネルギー密度の低下がもたらされる。

【0004】

この問題を解決するものとして、集電体の両側に正極活性物質と負極活性物質とを配置したバイポーラ電池が開発されている（例えば、特許文献1参照）。

【特許文献1】特開2004-95400号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

バイポーラ電池の採用により、電池の出力密度およびエネルギー密度を改善可能であるが、より一層の電池性能の向上が求められている。そこで、本発明の目的は、バイポーラ電池の電池性能を向上させる手段を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、正極、集電体、および負極が、この順序で積層されてなるバイポーラ電極と、電解質層とからなるバイポーラ電池であって、正極と負極との間に存在する集電体が導電性粒子からなることを特徴とするバイポーラ電池である。

【0007】

また本発明は、前記バイポーラ電池が複数個接続された組電池である。

【0008】

また本発明は、前記バイポーラ電池または組電池を、駆動用電源として搭載する車両である。

【0009】

また本発明は、導電性粒子を含む集電体インクをインクジェット方式で噴出して集電体を形成する段階を含む、バイポーラ電池の製造方法である。

【0010】

また本発明は、導電性粒子を含む集電体インクをインクジェット方式で噴出して集電体を形成する段階と、正極活性物質を含む正極インクをインクジェット方式で噴出して正極を形成する段階と、負極活性物質を含む負極インクをインクジェット方式で噴出して負極を形成する段階とを含む、バイポーラ電池の製造方法である。

【発明の効果】

【0011】

集電体を導電性粒子から構成することによって、集電体が軽量化し、電池の出力密度を

向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明のバイポーラ電池は、集電体が導電性粒子から構成されることを特徴とする。図1は、バイポーラ電池の構造を示す概念図である。バイポーラ電池は、集電体10、正極20、電解質層30、および負極40が、積層した構造を有し、直列に接続される電池間に存在する集電体が、正極集電体および負極集電体としての双方の機能を果たす電池である。

【0013】

バイポーラ電池の集電体は、アルミニウム箔や銅箔などの金属箔から形成されるのが通常であるが、本発明においては、集電体が導電性粒子から構成される。

【0014】

通常の電池の集電体は、集電体の端部に取り付けられたタブを通じて電荷の受け渡しが行われ、集電体は負極側で発生した電荷をタブに集める、またはタブから供給された電荷を正極側に伝達する機能を有する。したがって、集電体は、電荷が移動する面方向の電気抵抗が低い必要があり、水平方向の電気抵抗を低減するために、ある程度の厚みおよび質量を有する金属箔が用いられている。

【0015】

一方、バイポーラ電池において電極間に存在する集電体においては、通常の電池の集電体と異なり、負極側で発生した電荷は、集電体の反対側に存在する正極に直接供給される。このため、電流がバイポーラー電池の構成要素の積層方向に流れ、水平方向には流れない。したがって、水平方向の電気抵抗を低減するために、必ずしも金属箔を用いなくてもよい。また、水平方向の電気抵抗が高くてもよいため、集電体の厚さが薄くてもよい。

【0016】

このようなバイポーラ電池特有の事情に鑑み、本発明者らは、集電体を粒子で構成することにより、電池特性を損なうことなく、集電体の軽量化が図れ、バイポーラ電池のエネルギー密度を向上させうることを見出した。図2は、本発明のバイポーラ電池の集電体40の断面模式図である。集電体は、導電性粒子50から構成される。導電性粒子50は、バインダー60によって接着性が高められていてもよい。電極間に存在する集電体においては、電流は集電体の垂直方向に流れるが、導電性粒子50によって垂直方向の導電性が確保される。このため、集電体の質量を軽減することが可能である。また、導電性粒子から集電体を構成する場合、電極との接触性が良好であり、安全性や信頼性に優れるバイポーラ電池を得ることも可能である。

【0017】

続いて、本発明のバイポーラ電池の構成材料について、詳細に説明する。

【0018】

導電性粒子は、導電性を有し、電荷移動媒体として用いられるイオンに関して伝導性を有さない材料から選択される。また、導電性粒子は、印加される正極電位および負極電位に耐えうる材料から選択される。具体的には、アルミニウム粒子、SUS粒子、カーボン粒子、銀粒子、金粒子、銅粒子、チタン粒子などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。合金粒子が用いられてもよい。

【0019】

集電体における導電性粒子の分布は、均一ではなくてもよく、集電体内部で粒子の分布が変化していてもよい。複数の導電性粒子が用いられ、集電体内部で導電性粒子の分布が変化してもよく、例えば、正極に接する部分と負極に接する部分とで、好ましい導電性粒子を使い分けてもよい。正極側に用いる導電性粒子としては、アルミニウム粒子、SUS粒子、およびカーボン粒子が好ましく、カーボン粒子が特に好ましい。負極に用いる導電性粒子としては、銀粒子、金粒子、銅粒子、チタン粒子、SUS粒子、およびカーボン粒子が好ましく、カーボン粒子が特に好ましい。カーボンブラックやグラファイトなどのカーボン粒子は電位窓が非常に広く、正極電位および負極電位の双方に対して幅広い範囲で

安定であり、さらに導電性に優れている。また、カーボン粒子は非常に軽量なため、質量の増加が最小限になる。さらに、カーボン粒子は、電極の導電助剤として用いられることが多いため、これらの導電助剤と接触しても、同材料であるがゆえに接触抵抗が非常に低くなる。なお、カーボン粒子を導電性粒子として用いる場合には、カーボンの表面に疎水性処理を施すことにより電解質のなじみ性を下げ、集電体の空孔に電解質が染み込みにくい状況を作ることも可能である。

#### 【0020】

集電体は、導電性粒子を結着させるバインダーをさらに含むことが好ましい。構成材料としてバインダーを用いることで、導電性粒子の結着を高め、電池の信頼性を高めることができる。バインダーは、印加される正極電位および負極電位に耐えうる材料から選択される。

#### 【0021】

集電体におけるバインダーの分布は、均一ではなくてもよく、集電体内部でバインダーの分布が変化していてもよい。複数のバインダーが用いられ、集電体内部でバインダーの分布が変化してもよく、例えば、正極に接する部分と負極に接する部分とで、好ましいバインダーを使い分けてもよい。

#### 【0022】

バインダーは、好ましくは、ポリエチレン（P E）、ポリプロピレン（P P）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、スチレンブタジエンゴム（S B R）、ポリアクリロニトリル（P A N）、ポリメチルアクリレート（P M A）、ポリメチルメタクリレート（P M M A）、ポリ塩化ビニル（P V C）、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）、またはこれらの混合物である。これらの材料は電位窓が非常に広く、正極電位および負極電位の双方に対して幅広い範囲で安定であり、接着性を高めることが可能である。より好ましくは、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンが用いられる。ポリフッ化ビニリデンは信頼性が高く、両電極のバインダーとして用いられることが多いため、それぞれの電極との接着性を高めることができる。

#### 【0023】

なお、集電体は、必要に応じて、その他の材料を含んでいてもよい。

#### 【0024】

集電体における、バインダーと導電性粒子との比率は、特に限定されないが、好ましくは、バインダーおよび導電性粒子の合計に対して、2～20質量%の導電性粒子が存在する。十分な量の導電性粒子を存在させることにより、集電体における導電性を十分に確保できる。

#### 【0025】

集電体の空孔率は、好ましくは15%以下である。集電体の空孔率を低く抑えることにより、電解質の染み込みが防止され、また、耐久性が高まる。空孔率の調整は、集電体を作製する際の溶媒量を制御することにより可能である。溶媒量を多くすることにより空孔率を高めることができ、逆に、溶媒量を低くすることにより空孔率を低めることができます。空孔率の下限値は特に限定されないが、集電体の軽量化を考慮すると5%以上することが適当である。

#### 【0026】

集電体の厚さについては、特に限定されないが、薄いことが、電池の出力密度を高める観点からは好ましい。前述のように、バイポーラ電池において、正極および負極の間に存在する集電体は、積層方向に水平な方向の電気抵抗が高くてもよいため、集電体の厚さが薄くすることができる。具体的には、集電体の厚さは0.1～15μmであることが好ましい。なお、薄い集電体を作製する際には、後述するインクジェット方式を用いることが好ましい。

#### 【0027】

正極および負極の構成については、特に限定されず、公知の正極および負極が適用可能である。電極には、電極が正極であれば正極活性物質、電極が負極であれば負極活性物質が含

まれる。正極活物質および負極活物質は、電池の種類に応じて適宜選択すればよい。例えば、電池がリチウム二次電池である場合には、正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ などの $\text{Li}\cdot\text{Co}$ 系複合酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ などの $\text{Li}\cdot\text{Ni}$ 系複合酸化物、スピネル $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などの $\text{Li}\cdot\text{Mn}$ 系複合酸化物、 $\text{LiFeO}_2$ などの $\text{Li}\cdot\text{Fe}$ 系複合酸化物などが挙げられる。この他、 $\text{LiFePO}_4$ などの遷移金属とリチウムのリン酸化合物や硫酸化合物； $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ などの遷移金属酸化物や硫化物； $\text{PbO}_2$ 、 $\text{AgO}$ 、 $\text{NiOOH}$ などが挙げられる。場合によっては、2種以上の正極活物質が併用されてもよい。

#### 【0028】

負極活物質としては、結晶性炭素材や非結晶性炭素材などの炭素材料や、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などの金属材料が挙げられる。具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、活性炭、カーボンファイバー、コークス、ソフトカーボン、ハードカーボンなどが挙げられる。場合によっては、2種以上の負極活物質が併用されてもよい。

#### 【0029】

電極は、導電助剤、イオン伝導性ポリマー、支持塩などの他成分を含んでいてもよい。導電助剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイトなどが挙げられる。導電助剤を含ませることによって、電極で発生した電子の伝導性を高めて、電池性能を向上させうる。イオン伝導性ポリマーとしては、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）などが挙げられる。支持塩は、電池の種類に応じて選択すればよい。電池がリチウム電池である場合には、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、などが挙げられる。

#### 【0030】

活物質、リチウム塩、導電助剤などの電極の構成材料の配合量は、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定することが好ましい。

#### 【0031】

電解質層は、液体、ゲル、固体のいずれの相であってもよい。電池が破損した際の安全性や液絡の防止を考慮すると、電解質層は、ゲルポリマー電解質層、または全固体電解質層であることが好ましい。

#### 【0032】

電解質としてゲルポリマー電解質層を用いることで、電解質の流動性がなくなり、集電体への電解質の流出をおさえ、各層間のイオン伝導性を遮断することが可能になる。ゲル電解質のホストポリマーとしては、PEO、PPO、PVdF、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー（PVdF-HFP）、PAN、PMA、PMMAなどがあげられる。また、可塑剤としては通常リチウムイオン電池に用いられる電解液を用いることが可能である。

#### 【0033】

また、電解質として全固体電解質層を用いた場合も、電解質の流動性がなくなるため、集電体への電解質の流出がなくなり、各層間のイオン伝導性を遮断することが可能になる。全固体電解質層を用いた場合、電解質層からの電解液の浸透のおそれがないため、集電体の空孔率が高くてよい。

#### 【0034】

ゲルポリマー電解質は、PEO、PPOなどの全固体型高分子電解質に、通常リチウムイオン電池で用いられる電解液を含ませることにより作製される。PVdF、PAN、PMMAなど、リチウムイオン伝導性をもたない高分子の骨格中に、電解液を保持させることにより作製されてもよい。ゲルポリマー電解質を構成するポリマーと電解液との比率は、特に限定されず、ポリマー100%を全固体高分子電解質、電解液100%を液体電解質とすると、その中間体はすべてゲルポリマー電解質の概念に含まれる。また、全固体電解質は高分子あるいは無機固体などLiイオン伝導性を持つ電解質すべてが含まれる。

#### 【0035】

電解質層中には、イオン伝導性を確保するために支持塩が含まれることが好ましい。電

池がリチウム二次電池である場合には、支持塩としては、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、またはこれらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。 $\text{PEO}$ 、 $\text{PPO}$ のようなポリアルキレンオキシド系高分子は、前述の通り、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ などのリチウム塩をよく溶解しうる。また、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度が発現する。

#### 【0036】

電池は、直列に、並列に、または直列と並列とに、複数個組み合わせて、組電池を構成してもよい。直列、並列化することで容量および電圧を自由に調節することが可能になる。

#### 【0037】

組電池における電池の数および接続の仕方は、電池に求める出力および容量に応じて決定されるとよい。組電池を構成した場合、素電池と比較して、電池としての安定性が増す。組電池を構成することにより、1つのセルの劣化による電池全体への影響を低減しうる。

#### 【0038】

電池または組電池は、好ましくは、車両の駆動用電源として用いられる。本発明の電池または組電池を、ハイブリット車や電気自動車に用いた場合、車両の寿命および信頼性を高めうる。ただし、用途が自動車に限定されるわけではなく、例えば、電車に適用することも可能である。

#### 【0039】

統いて、本発明のバイポーラ電池の製造方法について説明する。導電性粒子からなる集電体を作製する際には、コーティング法を用いることが可能である。例えば、導電性粒子およびバインダーを含むスラリーを調製し、これを塗布し硬化させる手法が挙げられる。

#### 【0040】

コーティング法を用いて集電体を作製することも可能であるが、集電体の構成要素を含む集電体インクを調製し、好ましくはインクジェット方式により集電体が作製される。インクジェット方式を用いることによって、均一な厚さの集電体を作製することが可能である。また、インクジェット方式を用いた場合、薄い集電体を作製できるため、電池のエネルギー密度が向上する。インクジェット方式で噴出させる場合には、構成要素の全てを含むインクを噴出させてもよいし、成分の異なる複数のインクを噴出させてもよい。複数のインクを噴出させる態様を用いた場合、成分比の調整が容易である。

#### 【0041】

インクジェット方式とは、液体のインクをノズルから噴出させて、インクを対象物に付着させる印刷方式を意味する。インクジェット方式は、インクを噴出させる方式によって、ピエゾ方式、サーマルインクジェット方式、バブルジェット（登録商標）方式に分類される。

#### 【0042】

ピエゾ方式は、インクを溜めるインク室の底に配置された、電流が流れることによって変形するピエゾ素子の変形によって、インクをノズルから噴出させる方式である。サーマルインクジェット方式は、発熱ヒーターによって、インクを加熱し、インクが気化する際の水蒸気爆発のエネルギーでインクを噴出させる方式である。バブルジェット（登録商標）方式も、サーマルインクジェット方式と同様、インクが気化する際の水蒸気爆発のエネルギーでインクを噴出させる方式である。サーマルインクジェット方式とバブルジェット（登録商標）方式とは、加熱する部位が異なるが、基本的な原理は同じである。

#### 【0043】

インクジェット方式を用いて集電体を作製する場合、薄く均一な集電体を効率よく作製することが可能である。

#### 【0044】

電極インクを準備し、電極もインクジェット方式により作製してもよい。好ましくは、

導電性粒子を含む集電体インクをインクジェット方式で噴出して集電体を形成する段階と、正極活物質を含む正極インクをインクジェット方式で噴出して正極を形成する段階と、負極活物質を含む負極インクをインクジェット方式で噴出して負極を形成する段階とを含む製造方法によって、バイポーラ電池が製造される。活物質、および導電助剤といった電極の構成物質を含むインクをインクジェット方式で噴出させて電極を形成する方式を採用すれば、均一かつ薄い電極を製造することが可能である。

#### 【0045】

なお、インクジェット方式は、集電体や電極の作製のみならず、固体電解質層の作製にも適用可能である。

#### 【0046】

以下、インクジェット方式を用いて、固体電解質層を有するバイポーラ電池を製造する方法について説明する。ただし、本発明は、以下の態様に限定されるわけではない。インクジェット方式を用いて作製する際には、集電体インク、正極インク、負極インク、電解質インクを準備して、インクジェット装置を用いてインクを噴出させる。

#### 【0047】

集電体インクに含まれる成分としては、導電性粒子、バインダー、および溶媒が挙げられる。導電性粒子およびバインダーの具体例については、上述の通りであるため、ここでは説明を省略する。

#### 【0048】

正極インクに含有される成分としては、正極活物質、バインダー、導電助剤、および溶媒が挙げられる。正極インクは、1種であっても、複数であってもよい。バインダーとしては、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ステレンブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルアクリレート（PMA）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、またはこれらの混合物が挙げられる。正極活物質および導電助剤の凝集を防止するために、分散剤が用いられてもよい。分散剤としては、ポリオキシステアリルアミンなどの、分散作用を有する化合物が用いられる。

#### 【0049】

負極インクに含有される成分としては、負極活物質、バインダー、導電助剤、および溶媒が挙げられる。負極インクは、1種であっても、複数であってもよい。バインダーとしては、正極インクに用いられるのと同様のバインダーが用いられる。

#### 【0050】

固体電解質層を作製するために用いられる電解質インクに含有される成分としては、固体電解質またはその原料、および溶媒が挙げられる。電解質インク中には、少なくとも固体電解質またはその原料が含有される。原料を用いて、インクジェット方式による塗布後に重合させる製法を採用した場合には、インクの粘度を低く抑えることが可能であり、インクジェット装置における詰まりを防止することができる。

#### 【0051】

各インクの溶媒は、特に限定されないが、例えば、N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルカルボネート（DMC）、アセトニトリルが挙げられる。溶媒の量の増減によって、インクの粘度を制御することが可能である。

#### 【0052】

各インク中に含有される成分の配合比は、特に限定されない。ただし、インクの粘度は、インクジェット方式が適用できる程度に低くあるべきである。その一方、作業効率を向上させる観点からは、含有成分の濃度は高いほど好ましい。粘度を低く保つ方法としては、インクの温度を上昇させる方法が挙げられる。含まれる化合物を、粘度が低くなるように改良してもよい。インクジェット装置に供給される各インクの粘度は、特に限定されないが、好ましくは1～100cP程度である。

#### 【0053】

各インクを準備したら、インクジェット方式によりインクを噴出させて、集電体、電極および固体電解質層を形成する。インクジェット装置のノズルから噴出されるインクの量は、非常に微量であり、しかも、略等体積の量を噴出させることが可能である。したがつて、電極インクの付着によって形成される電極および固体電解質層は、非常に薄く、かつ、均一である。また、インクジェット方式を用いれば、集電体、電極および固体電解質層の厚さや形状が、精密に制御されうる。

#### 【0054】

インクジェット装置が採用するインク噴出機構は、ピエゾ方式、サーマルインクジェット方式、バブルジェット（登録商標）方式のいずれでもよい。集電体、電極および固体電解質層を形成する際には、集電体、電極および固体電解質層の形状を予め決定しておく。コンピューター上において作成された像に基づいて、集電体、電極および固体電解質層が形成されるようにしておくと、作業性に優れる。コンピューターを用いた集電体、電極および固体電解質層の形状決定および作製は、一般に広く知られている、コンピューターおよびプリンタを用いた画像作成およびプリントアウトの作業と同様に行なうことが可能である。従って、この分野において発達した知見を援用できる点で、本発明は工業的生産の実現が、比較的容易であるといえる。

#### 【0055】

インクジェット装置より噴出される粒子の体積は、好ましくは、1～100ピコリットルの範囲である。噴出される粒子の体積が少なすぎると、振動低減が不充分になる虞がある。一方、噴出される粒子の体積が多すぎても、振動低減が不充分になる虞がある。インクジェット装置を用いて噴出される粒子の体積は、略同一であり、製造される電極および電池は、非常に均一性が高い。

#### 【0056】

インクジェット方式による噴出回数は、集電体、電極および固体電解質層の厚さおよび構成材料の比率に応じて決定されるとよい。1回の印刷では厚さが不足する場合には、同一面に対して、2回以上印刷を繰り返せばよい。つまり、同じインクを、同一の基材に重ねて印刷する。それにより、所望の厚さを有する集電体、電極および固体電解質層が形成される。インクジェット方式で各層を形成する場合には、形成される各層の均一性が非常に高いため、何回も積層させた場合であっても、高い均一性が維持されうる。

#### 【0057】

集電体、正極、固体電解質層、および負極のすべてをインクジェット方式で製造する場合の、インクの塗布手順については特に限定されない。一台のインクジェット装置を用いて、全ての層を作製してもよいし、正極用のインクジェット装置、固体電解質層用のインクジェット装置、および負極用のインクジェット装置を準備し、流れ作業により電池を製造してもよい。

#### 【0058】

電極が形成された後は、乾燥により溶媒が除去される。固体電解質の原料がこの段階までに重合されて固体電解質とならない場合には、重合反応を進行させるとよい。例えば、光重合開始剤がインク中に含まれる場合には、所定の光を照射することにより、原料の重合反応を進行させるとよい。

#### 【実施例】

#### 【0059】

##### (実施例1)

###### 1. 正極の作製

正極活物質としてLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (22wt%)、導電助剤としてアセチレンブラック (6wt%)、イオン伝導性ポリマーとしてポリエチレンオキシド (PEO; 18wt%)、支持塩としてLi(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N (9wt%)、スラリー粘度調整溶媒としてN-メチルピロリドン (NMP; 45wt%)、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN; 微量) を混合して、正極スラリーを調製した。

#### 【0060】

厚さ $100\mu\text{m}$ のPETフィルムの片面に正極スラリーを塗布し、 $110^\circ\text{C}$ で4時間加熱して熱重合を進行させて、硬化させ、正極を得た。

#### 【0061】

また、バイポーラ電池の末端に配置される正極として、 $20\mu\text{m}$ のアルミニウム上に正極スラリーを塗布し、同様に熱重合により硬化させて、アルミニウム上に正極が形成された末端正極を作製した。

#### 【0062】

##### 2. 負極の作製

負極活物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $14\text{wt\%}$ )、導電助剤としてアセチレンブラック ( $4\text{wt\%}$ )、イオン伝導性ポリマーとしてPEO ( $20\text{wt\%}$ )、支持塩として $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$  ( $11\text{wt\%}$ )、スラリー粘度調整溶媒としてNMP ( $51\text{wt\%}$ )、重合開始剤としてAIBN (微量) を混合して、負極スラリーを調製した。

#### 【0063】

厚さ $100\mu\text{m}$ のPETフィルムの片面に負極スラリーを塗布し、 $110^\circ\text{C}$ で4時間加熱して熱重合を進行させて、硬化させ、負極を得た。

#### 【0064】

また、バイポーラ電池の末端に配置される負極として、 $20\mu\text{m}$ のSUS上に正極スラリーを塗布し、同様に熱重合により硬化させて、SUS上に負極が形成された末端負極を作製した。

#### 【0065】

##### 3. 電解質層の作製

イオン伝導性ポリマーとしてPEO ( $64.5\text{wt\%}$ )、支持塩として $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$  ( $35.5\text{wt\%}$ ) を準備し、粘度調整溶媒としてアセトニトリルを用い、電解質スラリーを調製した。

#### 【0066】

$50\mu\text{m}$ のギャップを挟んだガラス板の間に電解質スラリーを流し込み、乾燥させることで $40\mu\text{m}$ の電解質層を作製した。

#### 【0067】

##### 4. 集電体の作製

導電性粒子としてAu-Ag微粒子 (平均粒径 $10\mu\text{m}$ ;  $90\text{wt\%}$ )、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF;  $10\text{wt\%}$ ) を準備し、粘度調整溶媒としてNMPを用い、金属微粒子を含む集電体スラリーを調製した。

#### 【0068】

前記PETフィルム上に形成された正極の上部に、ドクターブレードにより集電体スラリーを塗布し、集電体スラリーの塗膜にプレスをかけて集電体の膜厚を $30\mu\text{m}$ とした。このときの集電体の空孔率は $25\%$ とした。

#### 【0069】

##### 5. バイポーラ電池の組み立て

作製した末端正極、負極、末端負極、電解質層、および正極-集電体接合体を $120\text{mm} \times 70\text{mm}$ に切断した。そして、末端正極および電解質層を貼り合わせた。次に、PETフィルムから剥がした負極、PETフィルムから剥がした正極-集電体接合体、電解質層を、順次2回積層させ、最後に末端負極を貼り合わせ、3層バイポーラ電池を作製した。末端正極と末端負極にそれぞれAlタブ、Niタブを溶接し、出来上がった電池をアルミラミネート内に真空密封することで電池を完成させた。

#### 【0070】

##### (実施例2)

導電性粒子としてグラファイト ( $5\mu\text{m}$ ;  $90\text{wt\%}$ )、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF;  $10\text{wt\%}$ ) を準備し、粘度調整溶媒としてNMPを用い、カーボン粒子を含む集電体スラリーを調製した。この集電体スラリーを用いて、カーボン粒子 (グラファイト) からなる集電体を形成した以外は、実施例1と同様にしてバイポーラ電

池を作製した。

【0071】

(比較例1)

厚さ30μmのSUS箔の片面に実施例1で用いた正極スラリーを塗布し、110℃で4時間加熱して熱重合を進行させて、硬化させ、正極-集電体接合体を得た。次に、SUS箔の裏面に実施例1で用いた負極スラリーを塗布し、乾燥させ、正極、集電体、および負極が積層された、正極-集電体-負極接合体を得た。

【0072】

作製した接合体を120mm×70mmに切断した。そして、実施例1で用いた末端正極および電解質層を貼り合わせた。次に、正極-集電体-負極接合体、および電解質を順次2回積層させ、最後に末端負極を貼り合わせ、3層バイポーラ電池を作製した。末端正極と末端負極にそれぞれAlタブ、Niタブを溶接し、出来上がった電池をアルミラミネート内に真空密封することで電池を完成させた。

【0073】

(評価1)

実施例1、実施例2、および比較例1のそれぞれの電池に対して、充放電試験を行った。実験は0.5mAの電流で8.1Vまで定電流充電(CC)し、その後定電圧で充電(CV)し、あわせて10時間充電した。その後1mA程度で5秒間放電を行い、そのときの電圧から電池の内部抵抗を計測した。評価は、比較例1の電池の内部抵抗を100%としたときの比率で示した。また、電池の重さを測定し、比較例1の電池の重さを100%としたときの実施例1～2の重さを計測した。結果を表1に示す。

【0074】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
電池の内部抵抗	42%	60%	100%
電池の質量	90%	84%	100%

【0075】

比較例1と実施例1および2を比較すると、比較例の抵抗値が大きいことがわかる。この事実からは、集電体を導電性粒子で形成することにより、電極と集電体との間の電子抵抗が低減することが示唆される。詳しいメカニズムは明らかではないが電極内の導電助剤との接触が、微粒子を用いた場合には良好であるためと考えられる。また、集電体を導電性粒子から形成することにより、軽量化が測れ、出力密度を向上させうることがわかる。

【0076】

(実施例3)

1. 正極インクの作製

正極活物質としてLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (85wt%)、導電助剤としてアセチレンブラック (5wt%)、バインダーとしてPVdF (10wt%)を準備した。スラリー粘度調整溶媒としてNMPを用いて、インクの粘度を調節した。

【0077】

なお、厚さ20μmのアルミニウム上に上記正極スラリーをインクジェットにより塗布し、乾燥させることにより、末端正極を作製した。

【0078】

2. 負極インクの作製

負極活物質としてハードカーボン (90wt%)、バインダーとしてPVdF (10wt%)を準備した。スラリー粘度調整溶媒としてNMPを用いて、インクの粘度を調節した。

【0079】

なお、厚さ20μmの銅上にインクジェットにより上記負極スラリーを塗布し、乾燥させることにより、末端負極を作製した。

## 【0080】

## 3. 電解質インクの作製

電解液としてPC-EC 1ML i BET I (90wt%)、ホストポリマーとしてHFPコポリマーを10%含むPVdF-HFP (10wt%)を準備した。スラリー粘度調整溶媒としてジメチルカーボネート (DMC) を用いて、インクの粘度を調節した。

## 【0081】

## 4. 集電体インクの作製

導電性粒子としてカーボン粒子であるグラファイト (平均粒径0.8m; 90wt%)、バインダーとしてPVdF (10wt%)を準備し、粘度調整溶媒としてNMPを用い、金属微粒子を含む集電体インクを調製した。

## 【0082】

## 5. バイポーラ電池の作製

12.0mm×70mmにカットした末端正極をインクジェット塗布装置にセットし、インクジェットにより電解質インクを塗布し乾燥させ、電解質層を形成した。

## 【0083】

インクジェット方式によるインクの塗布は、以下の手順により行った。なお、インクの溶媒により、インクジェットプリンターのインク導入部分にあるプラスチック部品が溶解する問題を防止するため、インク導入部分にある部品を金属製の部品と交換し、インク溜から直接金属部品にインクを供給させた。また、インク中の活物質が沈殿することを防止するため、インク溜りを常に回転翼を用いて攪拌した。

## 【0084】

インクジェットプリンターは、市販のコンピューターおよびソフトウェアによって制御された。インクの塗布は、コンピューター上で作成したパターンを、インクジェットプリンターを用いて印刷することによって作製された。なお、金属箔に塗布する場合には、金属箔を直接プリンタに供給する事は困難だったので、A4版上質紙にこれらを貼り付け、これをプリンタに供給し、印刷した。

## 【0085】

電解質層を形成した後、負極インクをイングジェットで塗布し乾燥させ、負極を形成した。次に、集電体インクをインクジェットにより塗布し乾燥させることで $30\mu\text{m}$ の集電体 (空孔率14%)を形成した。さらに、正極インクを塗布し、正極末端-電解質層-負極層-集電体層-正極層形成した。これを2回繰り返し最後に末端負極を貼り合わせることで3層バイポーラ電池を作製した。末端正極と末端負極にそれぞれA1タブ、Niタブを溶接し、出来上がった電池をアルミラミネート内に真空密封することで電池を完成させた。

## 【0086】

## (実施例4)

形成された集電体のプレス度合いを変化させた以外は、実施例3と同様の手順により、空孔率が11%である集電体を有するバイポーラ電池を作製した。

## 【0087】

## (実施例5)

形成された集電体のプレス度合いを変化させた以外は、実施例3と同様の手順により、空孔率が16%である集電体を有するバイポーラ電池を作製した。

## 【0088】

## (比較例2)

厚さ $30\mu\text{m}$ のSUS箔の片面に実施例3で用いた正極スラリーをインクジェットで塗布し、乾燥させることで、正極-集電体接合体を得た。次に、SUS箔の裏面に実施例3で用いた負極スラリーをインクジェットで塗布し、乾燥させ、正極、集電体、および負極が積層された、正極-集電体-負極接合体を得た。

## 【0089】

作製した接合体を12.0mm×70mmに切断した。そして、実施例3で用いた末端正極をインクジェット塗布装置にセットし、インクジェットにより電解質インクを塗布し乾

燥させ、電解質層を形成した。次に、正極一集電体一負極接合部を重ね、正極上にインクジェットにより電解質インクを塗布し乾燥させ、電解質層を形成した。さらに同じことを順次2回行い、最後に末端負極を貼り合わせ、3層バイポーラ電池を作製した。末端正極と末端負極にそれぞれA1タブ、N1タブを溶接し、出来上がった電池をアルミラミネート内に真空密封することで電池を完成させた。

## 【0090】

(評価2)

実施例3～5、および比較例2のそれぞれの電池に対して、充放電試験を行った。実験は0.5mAの電流で12.6Vまで定電流充電(CC)し、その後定電圧で充電(CV)し、あわせて10時間充電した。その後1mA程度で5秒間放電を行い、そのときの電圧から電池の内部抵抗を計測した。評価は、比較例2の電池の内部抵抗を100%としたときの比率で示した。また、電池の重さを測定し、比較例2の電池の重さを100%としたときの実施例3～5の重さを計測した。結果を表2に示す。

## 【0091】

また、実施例3および4の電池に対して、充放電サイクル試験を行った(12.6-7.5V、10mA(CC))。各電池は、50サイクルを超えて電圧を維持し、良好なサイクル特性を示した。

## 【0092】

【表2】

	実施例3	実施例4	実施例5	比較例2
空孔率	14%	11%	16%	-
電池の内部抵抗	86%	84%	82%	100%
電池の質量	85%	84%	83%	100%

## 【0093】

実施例3～5および比較例2からは、比較例の抵抗値が大きいことがわかる。この事実からは、集電体を導電性粒子で形成することにより、電極と集電体との間の電子抵抗が低減することが示唆される。詳しいメカニズムは明らかではないが、前述の通り、電極内の導電助剤との接触が、微粒子を用いた場合には良好であるためと考えられる。また、集電体を導電性粒子から形成することにより、軽量化を測ることができ、出力密度を向上させることがわかる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0094】

本発明のバイポーラ電極は、リチウム二次電池などの電池に用いられる。リチウム二次電池の好ましい用途としては、車両が挙げられる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0095】

【図1】バイポーラ電池の構造を示す概念図である。

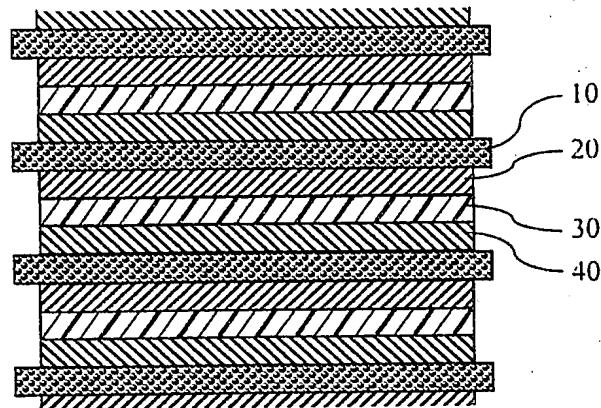
【図2】本発明のバイポーラ電池の集電体40の断面模式図である。

## 【符号の説明】

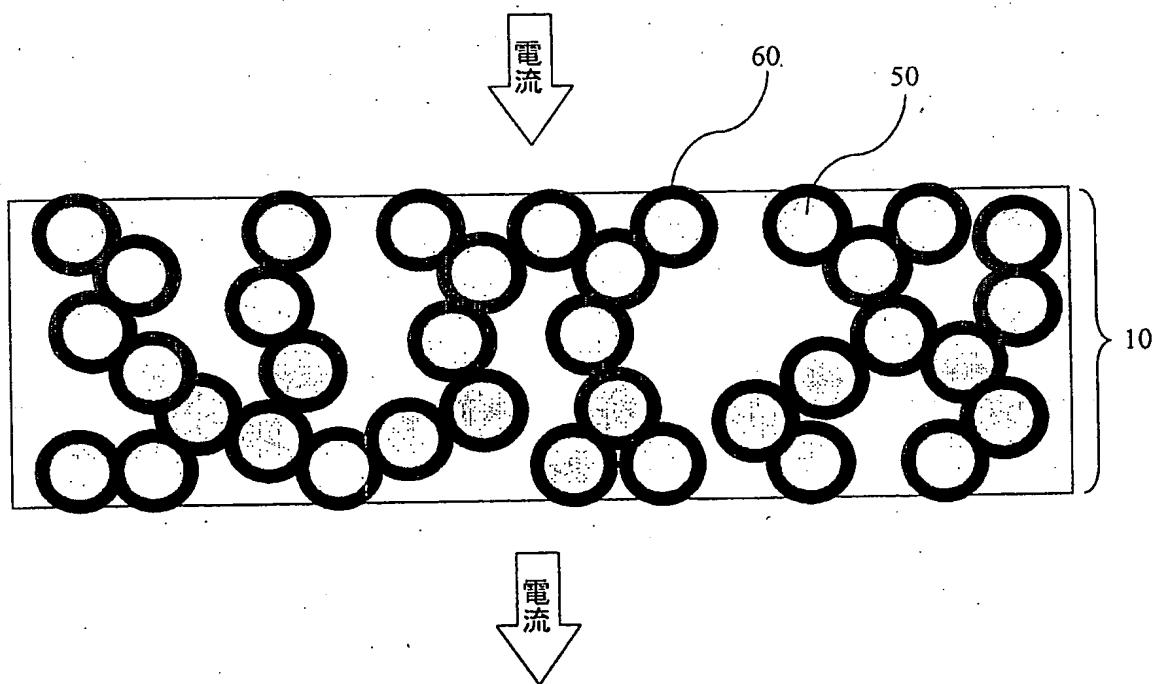
## 【0096】

10…集電体、20…正極、30…電解質層、40…負極、50…導電性粒子、60…バインダー。

【書類名】 図面  
【図1】



【図2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 バイポーラ電池の電池性能を向上させる手段を提供する。

【解決手段】 正極20、集電体10、および負極30が、この順序で積層されてなるバイポーラ電極と、電解質層40とからなるバイポーラ電池であって、正極20と負極30との間に存在する集電体10が導電性粒子からなることを特徴とするバイポーラ電池である。

【選択図】 図1

特願2004-354526

出願人履歴情報

識別番号 [000003997]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地  
氏 名 日産自動車株式会社